

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-285335

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

G23C 16/26
C01B 31/02

(21)Application number : 2001-135590

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY
INST OF PHYSICAL & CHEMICAL
RES
AGO HIROKI
YUMURA MORIO

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : AGO HIROKI
TAKE TSUGUHATSU
YUMURA MORIO
TSUKAGOSHI KAZUHITO
AOYANAGI KATSUNOBU

(54) CATALYTIC PATTERN FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalytic pattern used when a carbon nanotube is synthesized by thermally decomposing a carbon-containing material.

SOLUTION: The catalytic pattern for producing a carbon nanotube is formed on the surface of a substrate. The catalytic pattern is formed, from a pattern consisting of a mixture containing a photosensitive material and a catalyst, and previously formed on the substrate, by removing the photosensitive material contained in the pattern.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3463092

[Date of registration] 22.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-285335

(P 2 0 0 2 - 2 8 5 3 3 5 A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード	(参考)
C23C 16/26		C23C 16/26		4G046
C01B 31/02	101	C01B 31/02	101	F 4K030

審査請求 有 請求項の数15 書面 (全9頁)

(21) 出願番号	特願2001-135590 (P 2001 - 135590)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1
(22) 出願日	平成13年3月27日 (2001. 3. 27)	(71) 出願人	000006792 理化学研究所 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
		(71) 出願人	599123153 吾郷 浩樹 茨城県つくば市吾妻 1 - 603 - 422
		(74) 代理人	100074505 弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ作製用触媒パターン

(57) 【要約】

【課題】 含炭素材料を熱分解させてカーボンナノチューブを合成する際に用いられる触媒パターン。

【解決手段】 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターンであって、該触媒パターンは、基体上にあらかじめ形成された感光材料と触媒を含有する混合物からなるパターンから、該パターン中に含まれる該感光材料を除去することによって形成されたものであることを特徴とするカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターンであって、該触媒パターンは、基体上にあらかじめ形成された感光材料と触媒を含有する混合物からなるパターンから、該パターン中に含まれる該感光材料を除去することによって形成されたものであることを特徴とするカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

【請求項 2】 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターンであって、該触媒パターンは、基体上にあらかじめ形成された感光材料と触媒前駆体を含有する混合物からなるパターンから、該パターン中に含まれる該感光材料を除去するとともに、該パターン中に含まれる触媒前駆体を触媒に変換させることによって形成されたものであることを特徴とするカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

【請求項 3】 該触媒パターンが、線幅が $10\mu\text{m}$ 以下の触媒細線を含む請求項 1 又は 2 のカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

【請求項 4】 該触媒パターンが、触媒担体を含有する請求項 1～3 のいずれかのカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかのカーボンナノチューブ作製用触媒パターン上に沿って形成されたことを特徴とするカーボンナノチューブパターン。

【請求項 6】 基体表面にカーボンナノチューブ作製用触媒パターンを形成する方法において、(i) 該触媒と感光材料を含有する塗布液を該基体上に塗布して感光層を形成する工程、(ii) 該塗布工程で形成された感光層にパターン状に露光する工程、(iii) 該露光工程で露光された感光層を現像する工程、(iv) 該現像工程で得られた感光材料と触媒からなるパターンから、該パターン中に含まれる感光材料を除去する工程、からなることを特徴とする触媒パターンの形成方法。

【請求項 7】 該塗布液が触媒担体を含有する請求項 6 の触媒パターンの形成方法。

【請求項 8】 該塗布液が触媒担体前駆体を含有し、該感光材料除去工程を不活性ガス雰囲気下又は酸化性ガス雰囲気下において焼成することにより行う請求項 6 の触媒パターンの形成方法。

【請求項 9】 基体表面にカーボンナノチューブ作製用触媒パターンを形成する方法において、(i) 該触媒の前駆体と感光材料を含有する塗布液を該基体上に塗布して感光層を形成する工程、(ii) 該塗布工程で形成された感光層にパターン状に露光する工程、(iii) 該露光工程で露光された感光層を現像する工程、(iv) 該現像工程で得られた感光材料と該触媒前駆体からなるパターンから、該パターン中に含まれる感光材料を除去する工程、(v) 該感光材料除去工程で得られた触媒前駆体パターンを、触媒パターンに変換する工程、からな

ることを特徴とする触媒パターンの形成方法。

【請求項 10】 該塗布液が触媒担体を含有する請求項 9 の触媒パターンの形成方法。

【請求項 11】 該塗布液が触媒担体前駆体を含有し、該現像工程で得られた感光材料と触媒前駆体からなるパターンを不活性ガス雰囲気下又は酸化性ガス雰囲気下において焼成することにより、該感光材料除去工程と該触媒前駆体パターンの触媒パターンへの変換工程を同時に行う請求項 9 の触媒パターンの形成方法。

10 【請求項 12】 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターン製造用材料であって、該材料は、感光材料と触媒を含有する混合物のパターンからなることを特徴とする前記材料。

【請求項 13】 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターン製造用材料であって、該材料は、感光材料と触媒前駆体を含有する混合物のパターンからなることを特徴とする前記材料。

【請求項 14】 該パターンが、触媒担体又は触媒担体前駆体を含有する請求項 12～13 のいずれかの材料。

20 【請求項 15】 請求項 1～4 のいずれかの触媒パターンの存在下で含炭素材料を熱分解させることを特徴とするカーボンナノチューブパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含炭素材料を熱分解させてカーボンナノチューブを合成する際に用いられる触媒パターン及びその形成方法、カーボンナノチューブパターン及びその製造方法及び該触媒パターンの存在下で含炭素材料を熱分解させるカーボンナノチューブパターンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブを合成するために、カーボンナノチューブ合成用触媒微粒子を表面に有する基材の存在下で含炭素材料を熱分解し、その基材上にカーボンナノチューブを成長させる方法〔化学蒸着法 (CVD法)〕は知られている。この場合の基材の作製方法としては、(i) 基材に微細な細孔を作り、そこに触媒粒子を埋め込む方法及び(ii) 金属板のエッチングにより微小な触媒粒子を基材上に形成する方法等が知られている。このような触媒基材を用いるときには、その基材上に垂直で密に詰まったカーボンナノチューブ膜が得られるが、その基材の作製に大きな困難を要するという問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、含炭素材料を熱分解させてカーボンナノチューブを合成する際に用いられる触媒パターン、該触媒パターンを用いて形成されたカーボンナノチューブパターン、該触媒パターンの形成方法及び該触媒パターンを用いるカーボンナノチューブパターンの製造方法を提供することをその課題とす

る。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、以下に示す触媒パターン、カーボンナノチューブパターン、触媒パターンの形成方法及びカーボンナノチューブパターンの形成方法が提供される。

(1) 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターンであって、該触媒パターンは、基体上にあらかじめ形成された感光材料と触媒を含有する混合物からなるパターンから、該パターン中に含まれる該感光材料を除去することによって形成されたものであることを特徴とするカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

(2) 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターンであって、該触媒パターンは、基体上にあらかじめ形成された感光材料と触媒前駆体を含有する混合物からなるパターンから、該パターン中に含まれる該感光材料を除去するとともに、該パターン中に含まれる触媒前駆体を触媒に変換させることによって形成されたものであることを特徴とするカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

(3) 該触媒パターンが、線幅が10 μ m以下の触媒細線を含む前記(1)又は(2)のカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

(4) 該触媒パターンが、触媒担体を含有する前記

(1)～(3)のいずれかのカーボンナノチューブ作製用触媒パターン。

(5) 前記(1)～(4)のいずれかのカーボンナノチューブ作製用触媒パターン上に沿って形成されたことを特徴とするカーボンナノチューブパターン。(6) 基体表面にカーボンナノチューブ作製用触媒パターンを形成する方法において、(i) 該触媒と感光材料を含有する塗布液を該基体上に塗布して感光層を形成する工程、

(i i) 該塗布工程で形成された感光層にパターン状に露光する工程、(i i i) 該露光工程で露光された感光層を現像する工程、(i v) 該現像工程で得られた感光材料と触媒からなるパターンから、該パターン中に含まれる感光材料を除去する工程、からなることを特徴とする触媒パターンの形成方法。

(7) 該塗布液が触媒担体を含有する前記(6)の触媒パターンの形成方法。

(8) 該塗布液が触媒担体前駆体を含有し、該感光材料除去工程を不活性ガス雰囲気下又は酸化性ガス雰囲気下において焼成することにより行う前記(6)の触媒パターンの形成方法。

(9) 基体表面にカーボンナノチューブ作製用触媒パターンを形成する方法において、(i) 該触媒の前駆体と感光材料を含有する塗布液を該基体上に塗布して感光層

を形成する工程、(i i) 該塗布工程で形成された感光層にパターン状に露光する工程、(i i i) 該露光工程で露光された感光層を現像する工程、(i v) 該現像工程で得られた感光材料と触媒前駆体からなるパターンから、該パターン中に含まれる感光材料を除去する工程、(v) 該感光材料除去工程で得られた触媒前駆体パターンを、触媒パターンに変換する工程、からなることを特徴とする触媒パターンの形成方法。

(10) 該塗布液が触媒担体を含有する前記(9)の触媒パターンの形成方法。

(11) 該塗布液が触媒担体前駆体を含有し、該現像工程で得られた感光材料と触媒前駆体からなるパターンを不活性ガス雰囲気下又は酸化性ガス雰囲気下又は還元性ガス雰囲気下において焼成することにより、該感光材料除去工程と該触媒前駆体パターンの触媒パターンへの変換工程を同時に行う前記(9)の触媒パターンの形成方法。

(12) 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターン製造用材料であって、該材料は、感光材料と触媒を含有する混合物のパターンからなることを特徴とする前記材料。

(13) 基体表面に形成されたカーボンナノチューブ作製用触媒パターン製造用材料であって、該材料は、感光材料と触媒前駆体を含有する混合物のパターンからなることを特徴とする前記材料。

(14) 該パターンが、触媒担体又は触媒担体前駆体を含有する前記(12)～(13)のいずれかの材料。

(15) 前記(1)～(4)のいずれかの触媒パターンの存在下で含炭素材料を熱分解させることを特徴とするカーボンナノチューブパターンの製造方法。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる触媒は、含炭素材料を熱分解してカーボンナノチューブを合成する際に用いることのできる触媒である。この触媒としては、従来公知の各種のもの、通常、遷移金属が用いられる。この触媒金属としては、特にVからVII族の金属、例えば、ニッケル、コバルト、モリブデン、Fe、Cu、V、Pd等が挙げられる。本発明で用いる触媒は、金属であることができる他、金属の化合物、例えば金属ホウ化物、金属酸化物等であることができ、カーボンナノチューブの合成に触媒作用を有するものであればどのようなものでもよい。

【0006】本発明で用いる触媒担体は、従来一般的に用いられている多孔性物質からなるものである。このような触媒担体には、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリア、ゼオライト等が包含される。

【0007】本発明で用いる触媒前駆体は、加熱や、酸化、還元等の化学的処理により前記触媒を与える遷移金属の可溶性化合物であるが、通常は、その硝酸塩、ハロ

10

20

30

40

50

ゲン化物等の可溶性塩や、有機酸塩、可溶性有機錯塩等が用いられる。

【0008】本発明で用いる触媒担体前駆体は、加熱や、酸化、還元等の化学的処理により前記触媒担体を与える金属の可溶性化合物であるが、通常は、その硝酸塩、ハロゲン化物等の可溶性塩や、有機酸塩、可溶性有機錯塩等が用いられる。

【0009】本発明で用いる感光材料には、その塗膜に光を照射すると、その露光部分が分解するポジ型のものと、その露光部分が重合もしくは架橋化するネガ型のものが包含される。

【0010】露光部分が硬化する感光材料（ネガ型材料）としては、従来公知の各種のものが用いられる。一般的には、反応性基として、エポキシ基（グリシジル基等）、不飽基（ビニル基、プロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエーテル基等）等を含む感光材料であり、その具体例を示すと、以下の通りである。

(i) グリシジルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体

(ii) ポリ（グリシジルメタクリレート）

(iii) マレイン酸メチルエステル含有メタクリル系高分子

(iv) 耐ドライエッチング性ネガ型電子線レジスト
前記感光材料は、通常その反応性基の重合や架橋を促進させるための露光によりラジカルを発生する重合開始剤や、露光によりカチオンやアニオンを発生する重合開始剤及び増感剤等を含有する。

【0011】露光により分解する光分解性感光材料（ポジ型材料）としては、従来公知の各種のものが用いられる。例えば、その具体例を示すと以下の通りである。

(i) ポリ（メチルメタクリレート）

(ii) ポリメタクリアミド

(iii) ポリ（ α -シアノアクリル酸アルキルエステル）

(iv) ポリ（ブテン-1-スルホン）

(v) メチルメタクリレート/アクリロニトリル共重合体

(vi) ポリ（メタクリル酸ヘキサフルオロブチルエステル）

(vii) ポリ（メチルイソプロペニルケトン）

【0012】感光材料（感光性樹脂組成物等）としては、前記のもの他、非常に多くのものが特許として提案されており、本発明では、それらのものを適用することができる。

【0013】本発明の触媒パターンを製造する1つの態様においては、感光材料と触媒を含む塗布液を調製する。この場合、感光材料を溶解又は分散させる溶媒は、その感光材料の種類に依存するが、水性溶媒や有機溶媒が用いられる。塗布液中の感光材料の濃度は特に制約さ

れないが、通常、10~1000g/L、好ましくは100~500g/Lである。また、触媒濃度は、通常、10~500g/L、好ましくは20~100g/Lである。触媒の割合は、感光材料100重量部当り、0.001~20重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合である。

【0014】塗布液中に含まれる触媒は、溶媒中に超微粒子状で分散し、その平均粒径は、通常、1~20nm程度である。前記有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等が包含される。その具体例としては、例えば、メタノール、プロピルアルコール、アミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクチルアルコール、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘプタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、n-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。本発明では、その沸点が50~200℃の範囲にある有機溶媒の使用が好ましい。

【0015】本発明において、塗布液を好ましく調製するには、まず、触媒液を作り、次いで、この触媒液に感光材料を溶解ないし分散させる。触媒液の調製方法としては、触媒超微粒子を溶媒中に均一に分散し得る方法であればよく、任意の方法を用いることができる。その好ましい調製方法においては、まず、有機溶媒に界面活性剤を加えて溶解させる。次に、この界面活性剤を含む有機溶媒に対して、その有機溶媒に可溶性の触媒金属化合物を添加し、溶解させる。次いで、この有機溶媒中の触媒金属化合物を還元し、超微粒子状の不溶性触媒金属を生成させることにより、触媒金属超微粒子を含むマイクロエマルジョン（触媒液）が得られる。

【0016】前記界面活性剤としては、イオン性界面活性剤、好ましくはカチオン性界面活性剤やアニオン性界面活性剤が用いられる。この場合、カチオン性界面活性剤としては、炭素数8~22、好ましくは12~20の長鎖アルキル基やアルケニル基を有する第4級アンモニウム塩を用いることができる。カチオン性界面活性剤の具体例としては、ジデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド（又はクロライド）、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（又はクロライド）、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（又はクロライド）等を挙げることができる。アニオン性界面活性剤の具体例としては、ジオクチルスルホサッソネートナトリウム塩等が挙げられる。界面活性剤の使用割合は、溶液中、1~20重量%、好ましくは7~15重量%である。前記可溶性触媒金属化合物としては、触媒金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物等）、有機酸塩（酢酸塩等）、有機錯塩（アセチルアセトナート、アセチルアセトート等）、硝酸塩等が挙げられる。

【0017】溶液中に溶解する触媒金属化合物を不溶性

金属に還元するための還元法としては、水素ガスを用いる還元法の他、ヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウム等の化学的還元剤を用いる方法が挙げられるが、化学的還元剤の使用が好ましい。この化学的還元剤を用いる還元方法は、常温において、理論量の1モル倍以上、好ましくは2~10モル倍の化学的還元剤を溶液に攪拌下で添加することによって実施される。この場合、その化学的還元剤は、水溶液や有機溶媒溶液の形態で添加することができる。

【0018】前記のようにして得られる触媒超微粒子を含むマイクロエマルジョンは、そのまま触媒液として使用することができるが、このものはカーボンナノチューブの合成の作製に好ましくない界面活性剤を含むことから、その界面活性剤を除去して用いるのが好ましい。マイクロエマルジョンからの界面活性剤の除去は、そのマイクロエマルジョンを遠心処理して、触媒相と溶媒相とに分離し、その溶媒相を除去した後、その触媒相を溶媒中に再び分散させてマイクロエマルジョンとする。このような操作を複数回、通常、2~8回、好ましくは3~5回繰返すことにより、界面活性剤濃度が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下の触媒液を得る。その他の方法として、ウルトラフィルターを用いた透析法により、触媒超微粒子を抽出濃縮することも可能である。

【0019】本発明による他の好ましい触媒液の調製方法においては、水溶性の触媒金属化合物をあらかじめ水に溶解させて水溶液とし、この水溶液を界面活性剤の存在下で有機溶媒中に超微粒子状で分散させ、得られたマイクロエマルジョンを前記と同様にして後処理することにより実施される。水溶液中の触媒金属化合物の濃度は、0.05モル/リットル以下、好ましくは0.02モル/リットル以下であり、その下限値は特に制約されないが、通常、0.0001モル/リットル程度である。

【0020】前記においては、液中に溶解する触媒金属化合物を還元し、不溶性の金属状態に変換する方法を示したが、この還元法による金属への還元に代えて、金属水酸化物や、金属酸化物、金属硫化物等の不溶性金属化合物の沈殿を生成させる通常の沈殿法も採用することができる。

【0021】次に、前記のようにして得られた触媒液に所定量の感光材料を溶解ないし分散させる。これによって所望の塗布液を得ることができる。

【0022】次に、本発明では、前記塗布液を所定の基体に塗布し、乾燥して、その基体表面に触媒と感光材料からなる感光層を形成する。この場合、その基体としては、従来公知の各種のものを用いることができる。この基体としては、シリコンや、セラミックス、ステンレス等の耐熱性の材料であればよく、特に制約されないが、疎水性表面を有するものが好ましい。本発明では、このような材料を少なくともその表面に有するものが用

いられる。その基体の形状は、シート状、板体状、柱状、筒状等であることができる。本発明では、平板状の大面积基体を有利に用いることができる。この大面积基体は、平面ディスプレイに用いられるフィールドエミッション用電子源を作製する際の触媒基体として有利に用いられる。

【0023】基体上に塗布液を塗布する方法としては、従来公知の各種の方法を用いることができる。このような方法としては、ハケ塗り法、ロール塗布法、スプレー塗布法、スピコート法、表面改質した基体への含浸法等が包含される。

【0024】次いで、前記のようにして得られる基体上の感光層に対して、パターン状の透孔を有するマスク等を用いて、所定のパターン状に露光した後、現像する。これによってその基体上には、触媒と感光材料からなるパターンが形成される。この場合、そのパターンは、線状、帯状、格子状、ドット状、その他の任意のパターン状であることができる。

【0025】前記パターン状に露光された感光層の現像は、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液、その他の現像液を用いる従来公知の方法により行うことができる。その具体的現像方法は、使用する感光材料に応じた適宜の方法が採用される。

【0026】次いで、前記のようにして基体上に形成された触媒と感光材料からなるパターンから、それに含まれる感光材料を除去する。この場合、感光材料の除去方法としては、触媒を損傷せずにその感光材料のみを除去する方法であればよく、各種の方法を用いることができる。そのような方法としては、不活性ガス雰囲気下や空気、酸素ガス等の酸化性ガスの雰囲気下あるいは水素ガス等の還元性ガス雰囲気下等において高温、通常、500~1200℃、好ましくは700~900℃で焼成する方法を用いることができる。このようにして基体上に所定の触媒パターンを形成することができる。

【0027】基体上に形成された触媒パターンにおいて、その触媒の状態は、カーボンナノチューブの生成を促進させる状態であればよく、金属状態の他、金属硫化物や金属ホウ化物、金属酸化物、金属水酸化物等の状態であることができる。基体上の触媒超微粒子の付着量は、100cm² 当り10⁻¹⁰~10⁻¹モルの割合である。

【0028】前記のようにして得られる本発明の触媒パターンには、その触媒担体を含有させることができる。触媒担体を含む触媒パターンを形成させるには、触媒金属を溶解状態で含有する溶液に、触媒担体を含有させておき、この溶液中に溶解する触媒金属を水素還元法等により不溶化させるとともに、それを触媒担体上に堆積させる。このようにして形成される触媒担体上に担持された触媒を含む触媒液を用いて塗布液を作り、この塗布液を用いて前記のようにして触媒パターンを作る。触媒担

体としては、従来公知の各種のものが用いられる。このようなものには、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、マグネシア、ジルコニア、ボリア、ゼオライト等の各種の多孔性物質が包含される。その平均粒径は、通常、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。その使用割合は、触媒金属100重量部当たり、 $0.1 \sim 30$ 重量部、好ましくは $0.1 \sim 10$ 重量部の割合である。

【0029】本発明の触媒パターンを製造する他の態様においては、感光材料と触媒前駆体を含む塗布液を調製する。この場合、感光材料を溶解又は分散させる溶媒は、その感光材料の種類に依存するが、水性溶媒や有機溶媒が用いられる。塗布液中の感光材料の濃度は特に制約されないが、通常、 $10 \sim 1000 \text{ g/L}$ 、好ましくは $100 \sim 500 \text{ g/L}$ である。また、触媒前駆体濃度は、通常、 $10 \sim 500 \text{ g/L}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ g/L}$ である。触媒前駆体の割合は、感光材料100重量部当たり、 $0.001 \sim 20$ 重量部、好ましくは $0.1 \sim 5$ 重量部の割合である。

【0030】塗布液中に含まれる触媒前駆体は、溶媒中に溶解状態で存在する。前記有機溶媒としては、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等が包含される。その具体例としては、例えば、メタノール、プロピルアルコール、アミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクチルアルコール、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘプタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン、*n*-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。本発明では、その沸点が $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲にある有機溶媒の使用が好ましい。

【0031】本発明において、前記感光材料と触媒前駆体を含む塗布液を好ましく調製するには、先ず、触媒前駆体液を作り、次いで、この触媒前駆体液に感光材料を溶解ないし分散させる。触媒前駆体液の調製方法としては、触媒前駆体を溶媒中に均一に溶解し得る方法であればよく、任意の方法を用いることができる。その好ましい調製方法においては、先ず、有機溶媒や水等の溶媒に対して、触媒前駆体として、その溶媒に可溶性の触媒金属化合物を添加し、溶解させる。これにより、触媒前駆体液が得られる。

【0032】前記触媒前駆体液には、必要に応じ、界面活性剤を添加することができる。この場合、界面活性剤としては、イオン性界面活性剤、好ましくはカチオン性界面活性剤やアニオン界面活性剤が用いられる。前記触媒前駆体としての可溶性触媒金属化合物には、触媒金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物等）、有機酸塩（酢酸塩等）、有機錯塩（アセチルアセトナート、アセチルアセレート等）、硝酸塩等が包含される。

【0033】次に、前記のようにして得られた触媒前駆体液に所定量の感光材料を溶解ないし分散させる。これに

よって所望の塗布液を得ることができる。

【0034】次に、本発明では、前記塗布液を所定の基体に塗布し、乾燥して、その基体表面に触媒前駆体と感光材料からなる感光層を形成する。

【0035】基体上に塗布液を塗布する方法としては、従来公知の各種の方法を用いることができる。このような方法としては、ハケ塗り法、ロール塗布法、スプレー塗布法、スピコート法、表面改質した基材への含浸法等が包含される。

【0036】次いで、前記のようにして得られる基体上の感光層に対して、マスク等を用いて、所定のパターン状に露光した後、現像する。これによってその基体上には、触媒前駆体と感光材料からなるパターンが形成される。

【0037】前記パターン状に露光された感光層の現像は、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液、その他の現像液を用いる従来公知の方法により行うことができる。その具体的現像方法は、使用する感光材料に応じた適宜の方法が採用される。

【0038】次いで、前記のようにして基体上に形成された触媒前駆体と感光材料からなるパターンから、それに含まれる感光材料を除去するとともに、触媒前駆体を触媒に変換させる。この場合、感光材料の除去方法と触媒前駆体を触媒に変換させる方法としては、不活性ガス中や空气中、酸素ガス中あるいは水素ガス中で高温、通常、 $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $700 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成する方法を用いることができる。このようにして基体上に所定の触媒パターンを形成することができる。

【0039】前記焼成処理において、酸素ガスや空気等の酸化性ガス雰囲気や不活性ガス雰囲気を用いることにより、金属酸化物からなる触媒パターンを得ることができる。水素ガスや含水素ガス等の還元性ガス雰囲気を用いることにより、金属状態の金属からなる触媒パターンを得ることができる。硫化水素を含むガス雰囲気を用いることにより、金属硫化物からなる触媒パターンを得ることができる。ホウ素化合物を含む雰囲気を用いることにより、金属ホウ化物からなる触媒パターンを得ることができる。

【0040】前記のようにして形成された本発明の触媒パターンには、触媒担体を含有させることができる。触媒担体を含む触媒パターンを形成するには、触媒前駆体を溶解状態で含む触媒前駆体液に、触媒担体を添加し、この触媒前駆体と触媒担体とを含む触媒前駆体液を作る。この触媒前駆体液を用いて塗布液を作り、この塗布液を用いて前記のようにして触媒パターンを作る。触媒担体としては、前記した如き各種のものが用いられる。

【0041】触媒担体を含む触媒パターンを形成する他の方法においては、触媒前駆体を溶解状態で含む触媒前駆体液に、可溶性の触媒担体前駆体を添加し、触媒前駆

体とともに触媒担体前駆体を溶解状態を含む触媒前駆体液を作る。この触媒前駆体液を用いて塗布液を作り、この塗布液を用いて前記のようにして、触媒前駆体と触媒担体前駆体と感光材料の混合物からなるパターンを作る。次いで、このパターンを、酸素ガスや空気等の酸化性ガス雰囲気中や不活性ガス雰囲気中で高温、通常、500～1200℃、好ましくは700～900℃で焼成する。この焼成により、触媒前駆体及び触媒担体前駆体はいずれも酸化されて、触媒担体（多孔性金属酸化物）に担持された触媒からなるパターンが得られる。

【0042】前記触媒担体前駆体としては、前記触媒担体金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物等）、有機酸塩（酢酸塩等）、有機錯塩（アセチルアセート、アセチルアセトナート等）、硝酸塩等の可溶性化合物が用いられる。

【0043】前記のようにして得られる触媒担体を含む触媒パターンは、これを水素ガスや含水素ガス等の還元性ガス雰囲気下で焼成することにより、金属状態の金属からなる触媒パターンを得ることができる。硫化水素を含むガス雰囲気下で焼成することにより、金属硫化物からなる触媒パターンを得ることができる。ホウ素化合物を含む雰囲気下で焼成することにより、金属ホウ化物からなる触媒パターンを得ることができる。

【0044】前記した触媒前駆体と感光材料との混合物からなるパターンを、不活性ガス雰囲気や酸化性ガス雰囲気下で焼成するときには、そのパターンからの感光材料の除去工程と、その触媒前駆体の触媒への変換工程を同時に行うことができる。また、前記した触媒前駆体と触媒担体前駆体と感光材料の混合物からなるパターンを、不活性ガス雰囲気や酸化性ガス雰囲気下で焼成するときには、そのパターンからの感光材料の除去工程と、その触媒前駆体の触媒への変換工程及びその触媒担体前駆体の触媒担体への変換工程を同時に行うことができる。

【0045】前記のように、本発明では、パターンからの感光材料の除去工程と、触媒前駆体及び／又は触媒担体前駆体の触媒及び／又は触媒担体への変換工程を同時に行うことができるが、それらの工程を必ずしも同時に行う必要はない。例えば、先ず低温酸素プラズマ等を用いて感光材料の除去工程を低温で行った後、酸化性雰囲気下で高温で焼成してその触媒前駆体及び／又は触媒担体前駆体を触媒及び／又は触媒担体へ変換させることができる。

【0046】本発明の触媒パターンは、その解像度においてすぐれたものであり、細線幅が10μm以下の触媒パターンを得ることができる。

【0047】本発明において露光工程で用いる光には、紫外線や電子線（電子ビーム）等の活性エネルギー線が包含されるが、実際の露光工程では、使用する感光材料の特性に応じて適宜のものが選定される。

【0048】本発明の触媒パターンを用いてカーボンナノチューブを製造するには、その触媒パターンの存在下で含炭素材料を気体状態で熱分解させる。

【0049】本発明で用いる含炭素材料は特に制約されず、高温で炭素化されるものであればよい。このようなものとしては、一酸化炭素の他、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン等の不飽和炭化水素；アセチレン等のアセチレン系化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素、これらの混合物（例えば、ナフサや軽油等）等が包含される。本発明では、取扱いの容易さや、価格の点、炭素含有率等の点から、有機炭素材料、特に、沸点が80～144℃の液状芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、それらの混合物の使用が好ましい。

【0050】含炭素材料を熱分解させる方法としては、従来公知の方法が用いられる。このような方法には、電気炉等による通常の加熱方法、マイクロ波による加熱方法、レーザ加熱方法等が包含される。通常の加熱方法の場合、その加熱温度は、600～1000℃、好ましくは700～900℃である。前記含炭素材料を熱分解する場合、その含炭素材料の気体中に水素ガスをキャリアガスとして混入することができる。また、含炭素材料には、硫化水素やメルカプタン等のイオウ化合物を適量加えることができる。これにより、基材上に真っ直ぐなカーボンナノチューブを得ることができる。

【0051】本発明の触媒パターンを用いて前記のようにしてカーボンナノチューブを生成させるときには、カーボンナノチューブは、その触媒パターン上に沿って形成され、基体上には、カーボンナノチューブパターンが形成される。

【0052】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

【0053】実施例1

(1) 塗布液の調製

触媒担体前駆体として、塩化アルミニウム六水和物（ $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を80g/L及び塩化シラン（ SiCl_4 ）を56g/Lの濃度で溶かしたメタノール溶液に、触媒前駆体として、塩化鉄六水和物（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）を10.8g/L及び塩化モリブデン（ MoCl_5 ）を0.3g/Lの濃度になるように添加し、溶解させることにより、触媒前駆体とともに、触媒担体前駆体を溶解状態を含む触媒前駆体液を調製した。次に、この触媒前駆体液0.1Lを、ネガ型の感光材料として電子ビーム感光性のポリメチルメタクリレート（PMMA）を50g/Lの濃度で含むアニソール溶液0.1Lに加え、超音波で均一に混合して塗布液を調製した。

(2) 感光層の形成

シリコン基板上に前記(1)の塗布液をスピコート

し、乾燥して、厚さ約 0.5 μm の塗膜（感光層）を形成した。この塗膜は、触媒前駆体としての塩化鉄及び塩化モリブデンと、触媒担体前駆体としての塩化アルミニウムと塩化シランと、感光材料としてのポリメチルメタクリレート（PMMA）との混合物からなるものである。

（3）感光層のパターン状露光

前記（2）で得られたシリコン基板上に形成された感光層に対して、電子ビーム照射装置（エリオニクス社製、製品名「ELS-7300」）から電子ビームを露光照射した。

（4）感光層の現像

前記（3）で得られた露光感光層をメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールとの混合液中に室温で約 1 分間浸漬して現像を行った。この現像により、未露光部塗膜は溶出除去され、マスクのパターンに対応した触媒前駆体と触媒担体前駆体を含有する樹脂パターンが得られた。

（5）触媒担体に担持された触媒パターンの形成

前記（4）で得られた樹脂パターンを、電気炉内に入れ、アルゴン雰囲気下で 900℃まで昇温した。これにより、アルミナと酸化ケイ素のネットワークの細孔内に触媒〔酸化鉄（ FeO_x ）及び酸化モリブデン（ MoO_x ）〕を含有する触媒パターンが得られた。

【0054】（6）カーボンナノチューブパターンの製造

前記（5）において、その触媒パターンの形成後、900℃の温度を保持して、メタン 20%とアルゴン 80%からなる混合ガスを流して、メタンをその触媒パターンに沿ってカーボンナノチューブがパターン状に形成された。このカーボンナノチューブパターンにおいて、その細線の最小幅は 0.02 μm であり、細線と細線との間の最小間隙は 0.02 μm であり、高い解像度パターンが得られた。

【0055】実施例 2

実施例 1 において、感光材料を含む溶液として、ポジ型の紫外線感光性樹脂（クラリアント社製、製品名「AZ1350」）を含むキシレン溶液を用いるとともに、電子ビーム照射装置の代りに紫外線照射装置（ミカサ社製）を用いた以外は同様にして実験を行った。その結果、この場合には、露光部がブランクとなり、非露光部がパターン状に残存する解像度にすぐれたカーボンナノチューブパターンが製造された。

【0056】実施例 3

（1）塗布液の調製

メタノール中に、アルミナ粒子（平均粒径：0.1 μm ）を 120 g/L、硝酸鉄（II）を 60 g/L 及びモリブデンアセチルアセテートを 30 g/L の濃度で含む触媒前駆体液 0.1 L を、PMMA を 50 g/L の濃度で含むアニソール溶液 0.1 L に加え、超音波で均一に混合して塗布液を調製した。この塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして実験を行った。その結果、アルミナ担体に担持された酸化鉄及び酸化モリブデンからなる酸化モリブデンからなる触媒パターン上に沿って、カーボンナノチューブパターンが製造された。

【0057】実施例 4

（1）触媒液の調製

トルエン 9 g 中にカチオン性界面活性剤であるジデシルジメチルアンモニウムブロマイド（DDAB）を 1 g 溶かし 1 時間攪拌する。次に塩化コバルト六水和物 12 mg を溶液中に導入し、さらに 1 時間攪拌する。この溶液は透明な水色を示す。その後、10M の水素化ホウ素ナトリウム水溶液を 15 μL 滴下して塩化コバルトを還元する。滴下後、溶液は黒く懸濁し銀白色の沈殿物を生じる。次に、この沈殿物を含む溶液を 12000 rpm で 10 分間遠心分離機にかけ、上澄みを除去した後、トルエンを追加して再分散し、遠心処理する工程を 4 回繰り返すことにより、余分な界面活性剤を除去し、コバルト粒子を精製する。このようにして得られた触媒液において、そのコバルト粒子の平均粒径は、約 4 nm である。また、その界面活性剤濃度は、実質上ゼロ 1 wt% 以下である。前記（1）の触媒液 0.1 L を PMMA を 50 g/L の濃度で含むアニソール溶液 0.1 L に加え、超音波で均一に混合して塗布液を調製した。この塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にして実験を行った。その結果、コバルトからなる触媒パターン上に沿って、カーボンナノチューブパターンが製造された。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、解像度のよい複雑な触媒パターンを容易に製造することができる。そして、この触媒パターン上で含炭素材料の熱分解を行うことにより、その触媒パターン上に沿ってカーボンナノチューブパターンを解像度よく製造することができる。本発明により得られるカーボンナノチューブパターンは、そのパターンの形状に応じて各種用途に供される。

フロントページの続き

(71)出願人 597045549

湯村 守雄

茨城県つくば市竹園 3-411-4

(72)発明者 吾郷 浩樹

茨城県つくば市東 1-1 経済産業省産業技術総合研究所物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 威 継発

茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 湯村 守雄

茨城県つくば市東 1 - 1 経済産業省産業
技術総合研究所物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 塚越 一仁

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
内

(72)発明者 青柳 克信

埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 理化学研究所
内

F ターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CC05 CC06 CC08
4K030 AA09 AA10 BA27 BB14 CA04
DA02 FA10 FA17 LA11